

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-006760

(43)Date of publication of application : 10.01.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/32

(21)Application number : 05-146669

(71)Applicant : SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO  
LTD

(22)Date of filing : 18.06.1993

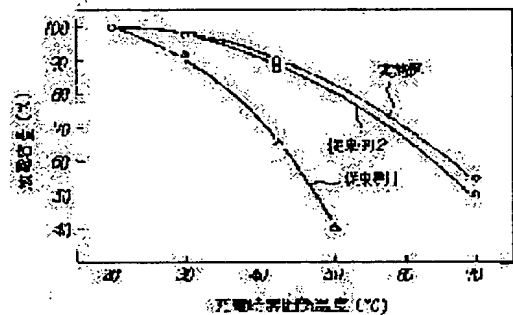
(72)Inventor : FUNADA ATSUKI

## (54) SINTERED CATHODE PLATE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide an alkaline storage battery with high capacity and high charging performance in a high temperature atmosphere by improving a sintered cathode plate.

CONSTITUTION: Nickel hydroxide is densely filled (2.4g/cm<sup>2</sup>) in a nickel powder sintered substrate (porosity: 82%) in an impregnation process. Paste prepared by kneading cadmium oxide, methylcellulose (binder), and water is applied to the surface of the electrode plate filled with nickel hydroxide to form a cadmium oxide coated layer. The weight ratio of nickel and cadmium in the cathode plate is 95:5.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The sintering type anode plate for alkaline batteries characterized by having the spreading layer which uses a cadmium compound as a principal component on the front face in the sintering type anode plate which made the active material which makes nickel hydroxide a subject hold to a nickel powder sintering base.

[Claim 2] The sintering type anode plate for alkaline batteries according to claim 1 whose cadmium compound is cadmium oxide.

[Claim 3] The manufacturing method of the sintering type anode plate for alkaline batteries characterized by applying the paste which uses a cadmium compound as a principal component to the front face of the sintering type anode plate which carried out sinking-in maintenance of the active material which makes nickel hydroxide a subject at a nickel powder sintering base.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the sintering type anode plate for alkaline batteries which made the active material which makes nickel hydroxide a subject hold to a nickel powder sintering base, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] The sintering type anode plate for alkaline batteries fills up a nickel powder sintering base with the nickel hydroxide which is an active material by the sinking-in method, and is obtained. If especially the alkaline battery that used the anode plate filled up only with nickel hydroxide charges in an elevated-temperature ambient atmosphere, an oxygen overvoltage will fall and generating of oxygen gas will tend to take place. Consequently, charging efficiency falls and discharge capacity decreases. In order to improve such un-arranging, a technique like following (1) - (3) which adds a cadmium compound to nickel hydroxide is proposed (JP,56-143669,A).

(1) When filling up a nickel powder sintering base with the nickel hydroxide which is an active material by the sinking-in method, add the cadmium compound in sinking-in liquid and perform restoration of nickel hydroxide, and restoration of a cadmium compound to coincidence.

(2) After filling up a nickel powder sintering base with the nickel hydroxide which is an active material by the sinking-in method, it is further filled up with a cadmium compound by the sinking-in method.

(3) Use (2) together with the above (1).

Moreover, it considers as the paste type anode plate which enabled high capacity-ization of a cell, and there are some which applied to the porous substrate (madreporite) what added the cadmium compound to (4) nickel-hydroxide powder, and was kneaded in the shape of a paste.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, with the technique of the above (1), since the cadmium compound is added in sinking-in liquid, the fill of the nickel hydroxide which is an active material decreases, and high capacity-ization of a cell becomes difficult. Moreover, with the technique of (2), if the count of sinking in is piled up aiming at high-capacity-izing of a cell and high density restoration of nickel hydroxide is performed, even if it is going to fill up a cadmium compound with after that by the sinking-in method, the room will be lost. Furthermore, although high density restoration of nickel hydroxide is possible, since a paste type anode plate is inferior to a sintering type anode plate in conductivity with the technique of (4), the charge-and-discharge property by the high current is not good. The technical problem which this invention tends to solve is improving a sintering type anode plate and attaining both charge property improvements in high-capacity-izing and the elevated-temperature ambient atmosphere of an alkaline battery.

[0004]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, the

sintering type anode plate for alkaline batteries concerning this invention is characterized by having the spreading layer which uses a cadmium compound as a principal component on the front face in the thing which made the active material which makes nickel hydroxide a subject hold to a nickel powder sintering base. A cadmium compound is cadmium oxide preferably. The above-mentioned sintering type anode plate can be manufactured by applying to the front face the paste which uses a cadmium compound as a principal component, after carrying out sinking-in maintenance of the active material which makes nickel hydroxide a subject at a nickel powder sintering base.

[0005]

[Function] Since the sintering type anode plate concerning this invention has prepared independently the spreading layer which uses a cadmium compound as a principal component in the front face, it is possible to make the cadmium compound of a constant rate hold also to the plate whose room to carry out high density restoration of the nickel hydroxide, and fill up a sintered carrier with a cadmium compound for high-capacity-izing of a cell was lost. Since high capacity-ization of a cell can be attained and the cadmium compound of a constant rate can also be made to hold even if it does not make an anode plate into a paste type, the charge property in an elevated-temperature ambient atmosphere is also maintainable in the good condition.

[0006]

[Example] (Example) Nickel hydroxide was filled up into the nickel powder sintering base (porosity: 82%) with the rate of 2.4 g/cm<sup>2</sup> by the sinking-in method. Next, the paste which added and kneaded water to cadmium oxide and methyl cellulose (binder) was applied to the front face of the plate filled up with said nickel hydroxide, and the spreading layer of cadmium oxide was formed. The weight ratio of the nickel and cadmium of this anode plate is 95:5.

[0007] (Conventional example 1) The plate filled up with nickel hydroxide by the sinking-in method like the example was further filled up with cadmium hydroxide by the sinking-in method. The weight ratio of the nickel and cadmium of this anode plate is 98:2.

[0008] (Conventional example 2) After applying to a nickel-plating iron madreporite the paste which added and kneaded water to nickel hydroxide, cadmium oxide, and methyl cellulose (binder), it was pressed, and it was used as the anode plate. The pack density of the nickel hydroxide of this anode plate is 2.4 g/cm<sup>2</sup>. Moreover, the weight ratio of nickel and cadmium is 95:5.

[0009] In order to check the effectiveness of the anode plate concerning this invention, the nickel cadmium battery of SC size was constituted combining each anode plate of the above-mentioned example and the conventional example, and the cadmium negative plate manufactured with the conventional method. The test result of the cycle-life property of each battery, the charge property in an elevated-temperature ambient atmosphere, and a high current discharge property is shown in drawing 1 - drawing 3. Each characteristic test of the charge conditions of a cell is 0.1CmA x 15 hours. It is a charge characteristic test in a cycle-life property and an elevated-temperature ambient atmosphere, and the discharge conditions of a cell are 0.2CmA and termination electrical-potential-difference 1.0V. Moreover, the termination electrical potential difference of discharge is 1.0V in a high current discharge characteristic test.

[0010] Even if the battery of an example repeats charge and discharge, it has held early high capacity for a long time, so that clearly from drawing 1. That the cycle-life property is superior to the battery of the conventional example 1 has many amounts of cadmium which were able to be made to hold to an anode plate, and it is because alpha-NiOOH (it is the factor which shortens a battery life) generated at the time of overcharge is controlled few. Moreover, it is based on the difference between a sintering type anode plate and a paste type anode plate that the cycle-life property is superior to the battery of the conventional example 1. Moreover, since charge is performed good also in the elevated-temperature ambient atmosphere, the battery of an example has few falls of discharge capacity, so that clearly from drawing 2. The thing with few falls of discharge capacity than the battery of the conventional example 1 has many amounts of cadmium which were able to be made to hold to an anode plate, and is because the fall of an oxygen

overvoltage can be controlled in an elevated-temperature ambient atmosphere. Furthermore, even if the battery of an example discharges by the high current, there are few falls of discharge capacity than the battery of the conventional example 2 which used the paste type anode plate, and the high current discharge property is excellent so that clearly from drawing 3 .

[0011]

[Effect of the Invention] As mentioned above, a cadmium compound can be made to fully hold also to the anode plate whose room to carry out high density restoration of the nickel hydroxide, and make a nickel powder sintering base carry out sinking-in maintenance of the cadmium compound decreased in the sintering type anode plate for alkaline batteries concerning this invention. Consequently, the alkaline battery which has improved the charge property in an elevated-temperature ambient atmosphere can be assembled, maintaining high capacity, and the cycle-life property and the high current discharge property are also excellent.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the curvilinear Fig. showing the charge-and-discharge cycle of an alkaline battery, and the relation of discharge capacity.

[Drawing 2] It is the curvilinear Fig. showing the ambient temperature at the time of charge of an alkaline battery, and the relation of discharge capacity.

[Drawing 3] It is the curvilinear Fig. showing the discharge rate of an alkaline battery, and the relation of discharge capacity.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-6760

(43) 公開日 平成7年(1995)1月10日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 4/32

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平5-146669

(22) 出願日 平成5年(1993)6月18日

(71) 出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 船田 厚樹

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神

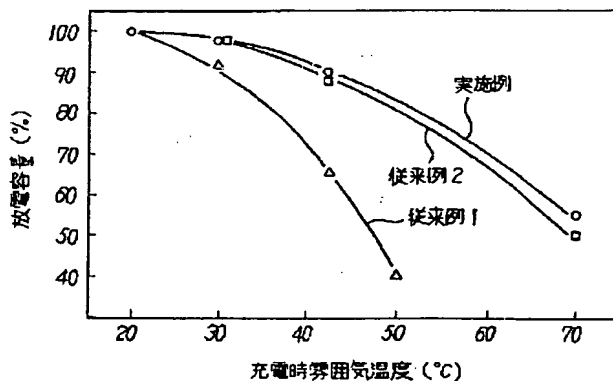
戸電機株式会社内

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用焼結式陽極板およびその製造法

(57) 【要約】

【目的】 焼結式陽極板を改良して、アルカリ蓄電池の高容量化と高温雰囲気における充電特性改善の両方を達成する。

【構成】 ニッケル粉末焼結基体(多孔度: 82%)に、含浸法により水酸化ニッケルを高密度充填した(2.4 g/cm<sup>2</sup>)。次に、酸化カドミウムとメチルセルローズ(バインダ)に水を加えて混練したペーストを、前記水酸化ニッケルを充填した極板の表面に塗布して、酸化カドミウムの塗布層を形成した。この陽極板のニッケルとカドミウムの重量比率は、95:5である。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニッケル粉末焼結基体に水酸化ニッケルを主体とする活物質を保持させた焼結式陽極板において、その表面にカドミウム化合物を主成分とする塗布層を有していることを特徴とするアルカリ蓄電池用焼結式陽極板。

【請求項2】 カドミウム化合物が酸化カドミウムである請求項1記載のアルカリ蓄電池用焼結式陽極板。

【請求項3】 ニッケル粉末焼結基体に水酸化ニッケルを主体とする活物質を含浸保持させた焼結式陽極板の表面に、カドミウム化合物を主成分とするペーストを塗布することを特徴とするアルカリ蓄電池用焼結式陽極板の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ニッケル粉末焼結基体に水酸化ニッケルを主体とする活物質を保持させたアルカリ蓄電池用焼結式陽極板およびその製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 アルカリ蓄電池用焼結式陽極板は、ニッケル粉末焼結基体に活物質である水酸化ニッケルを含浸法により充填して得られる。水酸化ニッケルのみを充填した陽極板を使用したアルカリ蓄電池は、特に高温雰囲気中で充電をすると酸素過電圧が低下して酸素ガスの発生が起こりやすい。その結果、充電効率が低下して放電容量が少なくなる。このような不都合を改善するために、水酸化ニッケルにカドミウム化合物を添加する次の(1)～(3)のような技術が提案されている(特開昭56-143669号公報)。

(1) ニッケル粉末焼結基体に活物質である水酸化ニッケルを含浸法により充填するときに、含浸液にカドミウム化合物を添加しておき、水酸化ニッケルの充填とカドミウム化合物の充填を同時に行なう。

(2) ニッケル粉末焼結基体に活物質である水酸化ニッケルを含浸法により充填した後に、さらに含浸法によりカドミウム化合物を充填する。

(3) 上記(1)と(2)を併用する。

また、電池の高容量化を可能にしたペースト式陽極板として、

(4) 水酸化ニッケル粉末にカドミウム化合物を添加してペースト状に混練したものを多孔基板(穿孔板)に塗布したものがあ

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記(1)の技術では、含浸液中にカドミウム化合物が添加されているので、活物質である水酸化ニッケルの充填量が少なくなり、電池の高容量化が難しくなる。また、(2)の技術では、電池の高容量化を目指して含浸回数を重ね水酸化ニッケルの高密度充填を行なうと、その後でカドミウム化合物を含浸法により充填しようとしても

その余地がなくなる。さらに、(4)の技術では、水酸化ニッケルの高密度充填は可能であるものの、ペースト式陽極板は焼結式陽極板より導電性が劣るために、大電流による充放電特性がよくない。本発明が解決しようとする課題は、焼結式陽極板を改良して、アルカリ蓄電池の高容量化と高温雰囲気における充電特性改善の両方を達成することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するために、本発明に係るアルカリ蓄電池用焼結式陽極板は、ニッケル粉末焼結基体に水酸化ニッケルを主体とする活物質を保持させたものにおいて、その表面にカドミウム化合物を主成分とする塗布層を有していることを特徴とする。カドミウム化合物は、好ましくは酸化カドミウムである。上記焼結式陽極板は、ニッケル粉末焼結基体に水酸化ニッケルを主体とする活物質を含浸保持させた後に、その表面に、カドミウム化合物を主成分とするペーストを塗布することにより製造することができる。

## 【0005】

【作用】 本発明に係る焼結式陽極板は、その表面にカドミウム化合物を主成分とする塗布層を別に設けているので、電池の高容量化のために焼結基板に水酸化ニッケルを高密度充填してカドミウム化合物を充填する余地がなくなった極板に対しても一定量のカドミウム化合物を保持させることが可能である。陽極板をペースト式にしなくても電池の高容量化を図れることになり、一定量のカドミウム化合物も保持させることができるので、高温雰囲気での充電特性も良好な状態に維持することができる。

## 【0006】

【実施例】 (実施例) ニッケル粉末焼結基体(多孔度: 82%)に、含浸法により水酸化ニッケルを2.4g/cm<sup>2</sup>の割合で充填した。次に、酸化カドミウムとメチルセルロース(バインダ)に水を加えて混練したペーストを、前記水酸化ニッケルを充填した極板の表面に塗布して、酸化カドミウムの塗布層を形成した。この陽極板のニッケルとカドミウムの重量比率は、95:5である。

【0007】 (従来例1) 実施例と同様に含浸法により水酸化ニッケルを充填した極板に、さらに含浸法により水酸化カドミウムを充填した。この陽極板のニッケルとカドミウムの重量比率は、98:2である。

【0008】 (従来例2) 水酸化ニッケルと酸化カドミウムとメチルセルロース(バインダ)に水を加えて混練したペーストを、ニッケルメッキ鉄穿孔板に塗布した後プレスして陽極板とした。この陽極板の水酸化ニッケルの充填密度は、2.4g/cm<sup>2</sup>である。また、ニッケルとカドミウムの重量比率は、95:5である。

【0009】 本発明に係る陽極板の効果を確認するために、上記実施例および従来例の各陽極板と常法により製造したカドミウム陰極板とを組み合わせ、SCサイズ

のニッケル・カドミウム蓄電池を構成した。各蓄電池のサイクル寿命特性、高温雰囲気における充電特性および大電流放電特性の試験結果を図1～図3に示す。各特性試験とも、電池の充電条件は、 $0.1\text{ C mA} \times 15$  時間である。サイクル寿命特性および高温雰囲気における充電特性試験で、電池の放電条件は、 $0.2\text{ C mA}$ 、終止電圧 $1.0\text{ V}$ である。また、大電流放電特性試験で、放電の終止電圧は、 $1.0\text{ V}$ である。

【0010】図1から明らかなように、実施例の蓄電池は、充放電を繰り返しても初期の高容量を長い間保持している。従来例1の蓄電池よりサイクル寿命特性が優れているのは、陽極板に保持させることができたカドミウム量が多く、過充電時に生成される $\alpha\text{-NiOOH}$ （電池寿命を短くする因子である）を少なく抑制するからである。また、従来例1の蓄電池よりサイクル寿命特性が優れているのは、焼結式陽極板とペースト式陽極板の違いに基づくものである。また、図2から明らかなように、実施例の蓄電池は、高温雰囲気でも充電が良好に行なわれているために、放電容量の低下が少ない。従来例1の蓄電池より放電容量の低下が少ないのは、陽極板に保持させることができたカドミウム量が多く、高温雰囲気

気において酸素過電圧の低下を抑制できるからである。さらに、図3から明らかなように、実施例の蓄電池は、大電流で放電してもペースト式陽極板を使用した従来例2の蓄電池より放電容量の低下が少なく、大電流放電特性が優れている。

#### 【0011】

【発明の効果】上述のように、本発明に係るアルカリ蓄電池用焼結式陽極板では、ニッケル粉末焼結基体に水酸化ニッケルを高密度充填してカドミウム化合物を含浸保持させる余地が少なくなった陽極板に対しても、カドミウム化合物を十分に保持させることができる。その結果、高容量を維持しながら高温雰囲気における充電特性を改善したアルカリ蓄電池を組み立てることができ、また、サイクル寿命特性と大電流放電特性も優れている。

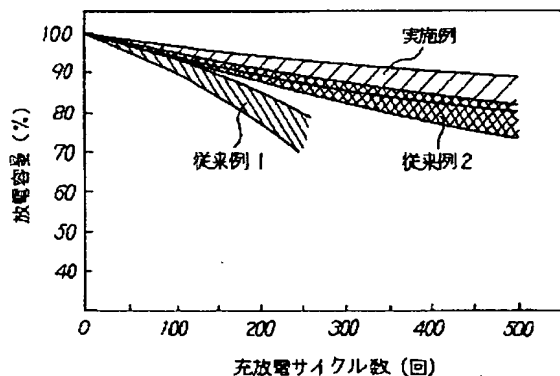
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】アルカリ蓄電池の充放電サイクルと放電容量の関係を示す曲線図である。

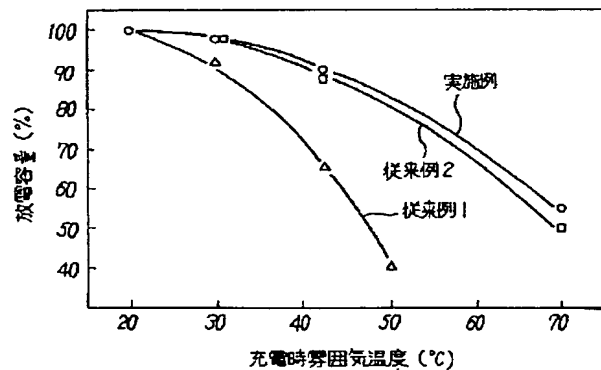
【図2】アルカリ蓄電池の充電時の雰囲気温度と放電容量の関係を示す曲線図である。

【図3】アルカリ蓄電池の放電レートと放電容量の関係を示す曲線図である。

【図1】



【図2】



【図3】

